فصلنامه علوم محیطی، دوره شانزدهم، شماره ۳، پاییز ۱۳۹۷

۱۵۳-۱۶۶

بررسی آلودگی فلزهای سنگین (Cd, Cu, Zn, Pb, Ni, Cr) در آب و جلبک قهوه‌ای Polycladia indica ساحل‌های شمالی دریای مکران

محمود سینایی*[۱]، مهران لقمانی[۲] و مهدی بلوکی[۳]

[۱] گروه شیلات، واحد چابهار، دانشگاه آزاد اسلامی، چابهار، ایران

[۲] گروه زیست شناسی دریا، دانشکده علوم دریایی، دانشگاه دریانوردی و علوم دریایی چابهار، چابهار، ایران

[۳] دفتر بوم‌شناسی دریا، سازمان حفاظت محیط زیست، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۱/۲۴ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۵/۱۶

سینایی ، م.، م. لقمانی و م. بلوکی. ۱۳۹۷. بررسی آلودگی فلزهای سنگین (Cd, Cu, Zn, Pb, Ni, Cr) در آب و جلبک قهوه‌ای Polycladia indica ساحل‌های شمالی دریای مکران. فصلنامه علوم محیطی. ۱۶ (۳): ۱۶۴-۱۵۱.

سابقه و هدف: اکوسیستم‌های آبی به‌ویژه دریاها و خط‌های ساحلی آن‌ها در معرض آلودگی‌های محیط زیستی مختلفی نظیر ترکیب‌های آلی و فلزهای سنگین هستند که در اثر فعالیت‌های طبیعی و بیشتر در اثر فعالیت‌های انسانی به محیط‌های آبی راه می‌یابند. این تحقیق، با هدف بررسی میزان تجمع غلظت فلزهای سنگین در آب و جلبک *Polycladia indica* به‌عنوان شاخص زیستی در ساحل‌های شمالی دریای مکران و مقایسه غلظت آن‌ها با استانداردهای جهانی و پژوهش‌های قبلی صورت گرفته، انجام شده است.

مواد و روش‌ها: بدین منظور میزان جمع‌شدن فلزهای سنگین (Cd, Cu, Zn, Pb, Ni, Cr) در نمونه‌های آب و جلبک قهوه‌ای *P.indica* در ده ایستگاه در طول ساحل‌های شمالی دریای مکران در پاییز ۱۳۹۶ بررسی شد. نمونه‌های جمع‌آوری‌شده به آزمایشگاه منتقل و فلزهای سنگین توسط دستگاه جذب اتمی مورد سنجش قرار گرفت.

نتایج و بحث: در نمونه‌های جلبک در کل ایستگاه‌ها عنصر روی دارای بیشترین میزان و فلزهای کروم،نیکل، مس،سرب، کادمیوم در رتبه‌های بعدی قرار داشتند. غلظت کروم در کل ایستگاه‌ها در نمونه‌های آب دارای بیشترین میزان، و فلزهای روی، نیکل،مس، سرب، کادمیوم در رتبه‌های بعدی قرار داشتند. آزمون آنالیز واریانس یک‌طرفه تفاوت‌های معنی‌داری را ازنظر غلظت فلزها میان ایستگاه‌های نمونه‌برداری نشان داد ($P<0/05$). غلظت فلزهای سنگین در نمونه‌های آب دارای میانگین پایینتری نسبت به استانداردهای جهانی بودند. همبستگی بالای بین فلزهای سنگین نشان‌دهنده نبود تنوع منبع‌های آلودگی در ساحل‌های شمالی دریای مکران و یکنواختی ترکیب ژئوشیمیایی واحدهای زمین‌شناسی ساحلی منطقه در ایستگاه‌های نمونه‌برداری است.

نتیجه‌گیری: نتایج این بررسی بیانگر تمایل بالای این‌گونه جلبک در جذب فلزهای سنگین هست که به همین دلیل می‌توان این‌گونه را به‌عنوان شاخص زیستی آلاینده‌های فلزهای سنگین در ساحل‌های شمالی دریای مکران معرفی کرد.

واژه‌های کلیدی: فلزهای سنگین، جلبک قهوه‌ای، *Polycladia indica* ، دریای مکران.

مقدمه

* Corresponding Author. *E-mail Address*: oceanography.sina@gmail.com

پیشرفت تکنولوژی و توسعه صنعت‌های مختلف و توسعه کشاورزی موجب شده تا میزان زیادی از فاضلاب‌های صنعتی و شهری با ترکیب‌های شیمیایی مختلف به‌ویژه فلزهای سنگین وارد اکوسیستم‌های آبی شوند. فلزهای سنگین از مهمترین آلاینده‌های محیطی بوده که از طریق منطقه‌های ساحلی و رودخانه‌ها وارد دریا و بین جانداران در سطح‌های تروفیک مختلف منتقل می‌شود (Benkdad *et al*., 2011). فلزهای سنگین همچنین به‌طور طبیعی در پوسته قشر زمین وجود داشته با اینکه میزان کم و حلال بودن پایین آن‌ها، بطورکلی توسط هوازدگی و فرسایش، از پوسته زمین جداشده و وارد اکوسیستم‌های آبی می‌شوند (Chakraborty *et al*. 2014). کادمیوم (Cd) در قسمت‌هایی از موتور اتومبیل، هواپیما، رادیو و تلویزیون استفاده می‌شود. از کادمیوم در آلیاژها، باطری‌ها، عکاسی، حشره‌کش‌ها و علف‌کش‌ها به کار می‌رود. مس (Cu)، یکی از مهمترین عنصرهای موردنیاز متابولیسم بدن جانداران است و نقش مهمی در تشکیل و رها شدن آهن از ماهیچه‌ها، رشد و سیستم اعصاب دارد. نیکل(Ni) به‌صورت توده فلزی خیلی مقاوم است و ازاین‌رو در آبکاری از آن به‌عنوان پوشش محافظ استفاده می‌شود. نیکل در رشد گیاهان و تهیه آنزیم‌ها نقش دارد. فلز کروم (Cr) در متالوژی برای مقاوم کردن در مقابل پوسیدگی، در فولاد ضد رنگ، به‌عنوان یک کاتالیزور استفاده شده و نمک‌های کروم سبب سبز شدن رنگ شیشه می‌شوند. فلز سرب(Pb) به‌عنوان یکی از فلزهای پرکاربرد در صنعت‌های مختلف و یکی از عنصرهای گسترده در محیط است که از طریق فرسایش زمین، استفاده از سوخت‌های فسیلی و تخلیه فاضلاب‌های صنعتی، شهری و کشاورزی وارد اکوسیستم‌های آبی می‌شود.عنصر روی (Zn)، یکی از عنصرهای کم‌مقدار و بسیار مهم بدن جانداران است که برای رشد و تکامل و انجام فرآیندهای پرولیفراسیون، تمایز و آپوپتوز سلول نقش حیاتی دارد. ازنظر عملکرد، روی دارای سه نقش بیولوژیکی کاتالیتیکی، ساختمانی و تنظیمی است.

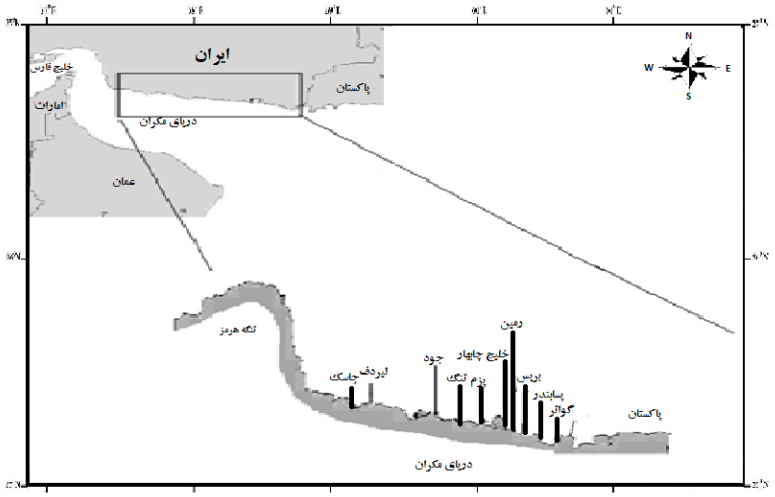
به دلیل ویژگی تجمع زیستی این عنصرها و دخالت در عملکرد فیزیولوژیک ارگان‌های مختلف موجودهای آبزی، پژوهش‌های زیادی در مورد میزان جذب و تجمع فلزهای سنگین در آبزیان صورت گرفته است. در سال‌های اخیر استفاده از جلبک، به‌عنوان شاخص زیستی برای پایش و کنترل عامل‌های آلاینده موردتوجه زیادی قرارگرفته است (Rajfur *et al*., 2010). جلبک‌ها به دلیل قرار گرفتن در ابتدای زنجیره غذایی،پراکنش گسترده، حضور در منطقه‌های آلوده، جذب میزان بالایی از فلزها و اندازه‌گیری آسان فلزها در آن‌ها، به‌عنوان شاخص زیستی (بیواندیکاتور) استفاده می‌شوند (Rajfur *et al*., 2010). این ویژگی‌ها سبب شده که پایش آلودگی فلزهای سنگین با استفاده از گونه‌های مختلف جلبکی توسط محققان مختلف در نقاط مختلف دنیا و ایران صورت گیرد(Chakraborty *et al*., 2014; Laib and Leghouchi, 2012; Manev *et al*., 2013; Trifan *et al*., 2015; Ghamarzadeh, 2006; Parhizkar and dadolahi, 2008).

ساحل‌های دریای مکران (خلیج عمان) به‌عنوان غنی‌ترین منبع جلبک‌های دریایی در ساحل‌های جنوبی کشور شناخته می‌شوند. جلبک‌های قهوه‌ای از گروه‌های مهم در ترکیب‌های زیست فعال می‌باشند که گونه *Polycladia indica* به دلیل تراکم و فراوانی زیاد در منطقه، رشد در اندازه‌های بزرگ و همچنین دارا بودن ترکیب‌های مهم و باارزش نظیر اسید آلژینیک، ید، ویتامین‌ها و املاح از اهمیت بالایی برخوردار است (Hashim and Chu, 2004). دریای مکران با ذخیره‌های گیاهی و جانوری غنی، به‌عنوان یکی از منبع‌های مهم محیط زیستی با بیشترین تنوع زیستی مطرح می‌باشد (Shakiba Azad *et al*., 2007). شرایط ویژه‌ی اقتصادی حاکم بر منطقه و برنامه‌های گسترشی در ساحل‌های

شمالی آن به‌ویژه صنعت‌های آبزی‌پروری، ایجاد لنگرگاه‌ها و بندرها و درپی آن افزایش فعالیت‌های کشتیرانی به‌طورجدی در منطقه گسترش پیداکرده است. درواقع، بار آلودگی ناشی از منبع‌های بیان شده و امکان تغییر ساختار تنوع زیستی منطقه ازجمله پیامدهای منفی این فعالیت‌ها بشمار می‌آیند. از مهمترین منبع‌های آلودگی این ساحل‌ها می‌توان به دفع و تخلیه فاضلاب کشتی‌های کانتینری و قایق‌های صیادی، تخلیه مواد سوختی شناورهای کوچک و بزرگ، پساب‌های خانگی، صنعتی و کشاورزی و همچنین منشا طبیعی برخی از فلزها اشاره کرد. افزایش فعالیت‌های بیان شده در ساحل دریای مکران (مکران) منجر به افزایش آلاینده‌های مختلف نظیر فلزهای سنگین شده است که بخش عمده‌ای از آن‌ها وارد اکوسیستم ساحلی می‌شود و انتظار می‌رود در سال‌های آینده نیز میزان تولید این آلاینده‌ها به میزان چشمگیری افزایش یابد. ازاین‌رو و با توجه به خطرهای فلزهای سنگین، اندازه‌گیری و پایش مداوم این فلزها در اکوسیستم‌های آبی و به‌ویژه منطقه‌های ساحلی می‌بایست به‌طور پیوسته صورت پذیرد. از سوی دیگر، بیشتر فعالیت‌های تحقیقاتی صورت گرفته در مورد عامل‌های آلاینده محدود به استان هرمزگان بوده (Shakiba Azad *et al.*, 2007) و پژوهش‌های انجام‌شده در بخش شرقی دریای مکران و محدوده استان سیستان و بلوچستان تنها در ناحیه خلیج چابهار تمرکز یافته است. ازاین‌رو این تحقیق، باهدف بررسی میزان تجمع غلظت فلزهای سنگین در آب و جلبک *P.indica* به‌عنوان شاخص زیستی در ساحل‌های شمالی دریای مکران و مقایسه غلظت این فلزها در ایستگاه‌های مختلف و همچنین مقایسه غلظت آن‌ها با استانداردهای جهانی و پژوهش‌های قبلی صورت گرفته انجام‌شده است.

مواد و روش‌ها

تعداد ۵ نمونه جلبک *P.indica* از هر ده ایستگاه (N=۵۰) در پاییز ۱۳۹۶ از ساحل‌های شمالی دریای مکران جمع‌آوری (شکل ۱) و تحت شرایط فریز شده به آزمایشگاه انتقال یافتند. نمونه‌های آب از پنج نقطه در هر ایستگاه به‌وسیله ظرف-های پلی‌اتیلن برداشت و به آزمایشگاه منتقل شد. کار استخراج بلافاصله پس از انتقال نمونه‌ها به آزمایشگاه صورت گرفت.



شکل ۱- موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری در ساحل‌های شمالی دریای مکران

Fig. 1- Location of sampling sites on the northern coast of the Makoran Sea

برای استخراج فلزهای سنگین از نمونه‌های آب بنابه روش APHA عمل شد. در این روش با استفاده از حلال آلی متیل ایزوبوتیل کتون و کمپلکس دهنده آمونیوم پرولیدین دتیوکاربامات (APDC) در چند مرحله کار استخراج و سرانجام با دستگاه جذب اتمی مدل(Unicam (model 919، سنجش غلظت فلزهای سنگین (Cd,Cu,Zn,Pb,Ni,Cr) صورت گرفت. برای استخراج فلزهای سنگین از جلبک از روش Abuagla *et al*. (2017) استفاده شد. نمونه‌های جلبک تا رسیدن به وزن ثابت در آون ۱۰۵درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند و پس از خشک شدن با هاون چینی پودر شدند و سپس هضم توسط ۶ میلی‌لیتر اسید نیتریک غلیظ به ازای یک گرم انجام گرفت. برای هضم کامل نمونه‌ها از Hot plate استفاده شد. نمونه ها توسط کاغذ صافی واتمن ۴۲ میکرون صاف و پس از انتقال به بالن‌های حجمی ۲۵ میلی‌لیتر با آب مقطر به حجم رسانده شده و با دستگاه اسپکتروفتومتری جذب اتمی (AAS) (Unicam, model 919) غلظت عنصرهای موردنظر تعیین و عامل آلودگی (Contamination factor) از طریق رابطه زیر محاسبه شد:

$$CF= C_s/C_b \qquad (۱)$$

که در این رابطه C_s غلظت فلز سنگین در نمونه موردبررسی و C_b غلظت طبیعی همان فلز است.

تجزیه‌وتحلیل آماری داده با نرم‌افزار SPSS (ویرایش نوزدهم) انجام گرفت. پس از اطمینان از نرمال بودن داده توسط آزمون کولموگراف-اسمیرنوف، از آزمون آنالیز واریانس یک‌طرفه (ANOVA)برای تعیین وجود و یا وجود نداشتن اختلاف معنی‌دار بین داده‌ها و برای تعیین دقیق وجود یا وجود نداشتن تفاوت معنی‌دار میان ایستگاه‌ها از پس‌آزمون Tukey استفاده شد. اختلاف بین میانگین داده در سطح معنای ۵٪ مورد ارزیابی قرار گرفت. برای تعیین وجود ارتباط خطی و میزان آن بین میزان فلزهای سنگین از رگرسیون خطی و همبستگی پیرسون استفاده شد.

نتایج و بحث

میزان تجمع زیستی فلزها به همراه آنالیز آماری در نمونه‌های آب و جلبک در ایستگاه‌ها در جدول۱ نشان داده‌شده است. نتایج به دست آمده از بررسی غلظت فلز-های سنگین مورد بررسی در جلبک نشان می‌دهد که عنصر روی دارای بیشترین میزان و فلزهای کروم،نیکل، مس،سرب، کادمیوم در رتبه‌های بعدی قرار دارند. در نمونه‌های آب، غلظت عنصر کروم دارای بیشترین میزان و فلزهای روی، نیکل،مس، سرب، کادمیوم در رتبه‌های بعدی قرار دارند. آنالیز واریانس یک‌طرفه نشان‌دهنده وجود تفاوت معنی‌داری میان ایستگاه‌های نمونه‌برداری ($p<۰/۰۵$) را نشان داد. نتایج این بررسی نشان می‌دهد که در نمونه‌های آب و جلبک، غلظت همه فلزهای سنگین مورد بررسی در ایستگاه‌های چابهار و جاسک بالاترین میزان را دارد که این امر نشانگر وجود آلودگی بیشتر این ایستگاه‌ها است.

نتایج مربوط به عامل آلودگی (Contamination factor) در شکل ۲ نشان داده‌شده است. همان‌طور که در شکل ۲ نیز دیده می‌شود عامل آلودگی فلزهای سنگین موردبررسی در ایستگاه‌های خلیج چابهار، جاسک و گواتر میزان بالاتری را نشان می‌دهد که نسبت به سایر ایستگاه‌ها اختلاف معنی‌داری دارند($p<۰/۰۵$). در جدول ۲ ضریب همبستگی بین فلزهای سنگین در نمونه‌های آب و جلبک نشان داده‌شده است. نتایج بیان می‌کند که به‌جز در برخی موارد (نظیر کادمیوم با مس) همبستگی مثبت معنی‌دار بالایی بین فلزهای سنگین مورد بررسی وجود دارد ($P<۰/۰۵$).

جدول ۱- میانگین± انحراف معیار فلزهای سنگین (Cd,Cu,Zn,Pb,Ni, Cr) در نمونه‌های آب (µg/l) و جلبک قهوه‌ای *P.indica* (µg/g dw)

Table 1. Mean ± standard deviation of heavy metals (Cd, Cu, Zn, Pb, Ni, Cr) in water samples (µg / l) and brown algae *P.indica* (µg / g dw)

		گواتر Goader	بریس Beris	پسابندر Pasabandar	رمین Ramin	چابهار Chabahar
کادمیوم	آب Water	[a] 0.03±0.13	[b] 0.04±0.16	[cb] 0.04±0.17	0.12±[ead] 0.03	[cf] 0.04±0.18
	جلبک Algae	[a] 0.02±0.09	[bd] 0.02±0.08	[c] 0.02±0.1	[d] 0.01±0.07	[c] 0.03±0.1
مس	آب Water	[a c]0.43±3.32	[ab]0.13±2.94	0.23 [b]± 2.48	0.21 [b]± 2.54	0.34 [c]± 3.91
	جلبک Algae	0.65 [a]± 4.21	0.73 [a]± 3.71	0.53 [b]± 3.67	0.43 [b]± 3.48	[c]۰,۸۱±5.01
روی	آب Water	1.03 [a]± 23.93	0.93 [b]± 11.03	[b]۰,۸۹± 11.33	0.73 [c]± 9.62	1.11 [a]± 24.08
	جلبک Algae	[a] 2.03٤۷,۱۲±	[b] 1.04±26.12	b ۱۰۳±.26.07	c 1.12۳۲,۱۳±	[d] 2.32±51.12
نیکل	آب Water	0.73 [c]± 9.34	[a] 0.83±8.56	0.98 [e]± 11.12	[b]۰,٤۳± 5.41	[f]۱٥,۲۳± 0.99
	جلبک Algae	0.33 [a]± 4.71	[ab] 0.36±4.13	[c] 0.57±5.71	[d] 0.38±2.73	[e] 0.83±7.33
کروم	آب Water	0.97 [af]± 17.12	[b] 0.71±13.13	0.85 [a]± 15.96	[b] 0.69±12.01	[c] 0.93±19.32
	جلبک Algae	0.95 [a]± 16.81	[b] 0.65±13.00	0.97 [c]± 15.62	[d] 0.65±11.64	[a] 0.95±18.63
سرب	آب Water	[a] 0.65±2.34	[b] 0.43±1.37	[b] 0.54±1.48	[ac] 0.56±2.08	[e] 0.65±4.34
	جلبک Algae	[a] 0.34±2.15	[bdc] 0.12±1.12	[bd] 0.14±1.21	[d] 0.25±1.89	[e] 0.55±4.00
		پزم Pozm	تنگ Tang	جود Jod	لیردف Lirdaf	جاسک Jask
کادمیوم	آب Water	[b c] 0.04±0.17	[b] 0.03±0.15	Nd	[e]0.02±0.10	[df]۰,۰٤±0.19
	جلبک Algae	[a] 0.02۰۹±0.	[ad] 0.02±0.08	Nd	[d] 0.02±0.06	[c]۰,۰٤± 0.12
مس	آب Water	[a]۰,۲۳± 3.10	0.21 [a]± 3.11	[a]۰,۱٦±3.30	0.25 [c]± 3.84	[a c] 0.23±3.65
	جلبک Algae	0.65 [a]± 4.08	0.46 [a]± 4.1	0.54 [a]± 4.41	0.65 [c]± 4.92	0.51 [a]± 4.52
روی	آب Water	[cd]۰,۷۳± 10.12	[c] 74.8±0.63	0.53۷,۳۲±	[bd]۰,۹٤± 10.84	[a] 24.82±1.09
	جلبک Algae	1.13 [e] ±22.11	[f] ۱۰۰±.19.12	0.93 [f]۱٦,۳۱±	21.34±[e] 1.16	[g] 2.5±49.48
نیکل	آب Water	6.13±[d] 0.63	[bd]۰,٤۳± 5.82	[d]۰,٥٦± 6.74	[a]۰,٦٥± 7.83	[g] 0.66±2.12
	جلبک Algae	[df] 0.43±3.00	[d] 0.29±2.92	[f] 0.39±3.42	0.48 [af]± 3.92	[b] 0.69±6.31
کروم	آب Water	0.90 [afc]± 18.86	[b] 0.73±13.43	[b] 0.53±12.51	[b] 0.63±12.62	[ac] 1.00±20.12
	جلبک Algae	0.89 [e]± 18.00	0.45 [bf]± 12.89	[f] 0.43±11.91	[bf] 0.32±12.08	[g] 0.99±19.69
سرب	آب Water	[d] 0.55±3.54	[bc] 0.25±1.84	[b] 0.25±1.40	[bc] 0.32±1.76	[d] 0.31±3.13
	جلبک Algae	[f] 0.43±3.24	[bc] 0.34±1.49	[c] 0.10±1.11	[bc] 0.19±1.52	[f] 0.32±2.71

حروف مشابه بیانگر عدم اختلاف معنی‌دار در هر ردیف (عدم وجود اختلاف معنی‌دار بین ایستگاه‌های مختلف) است (p< ۰/۰۵)

Similar letters indicate no significant difference in each row (p <0.0)

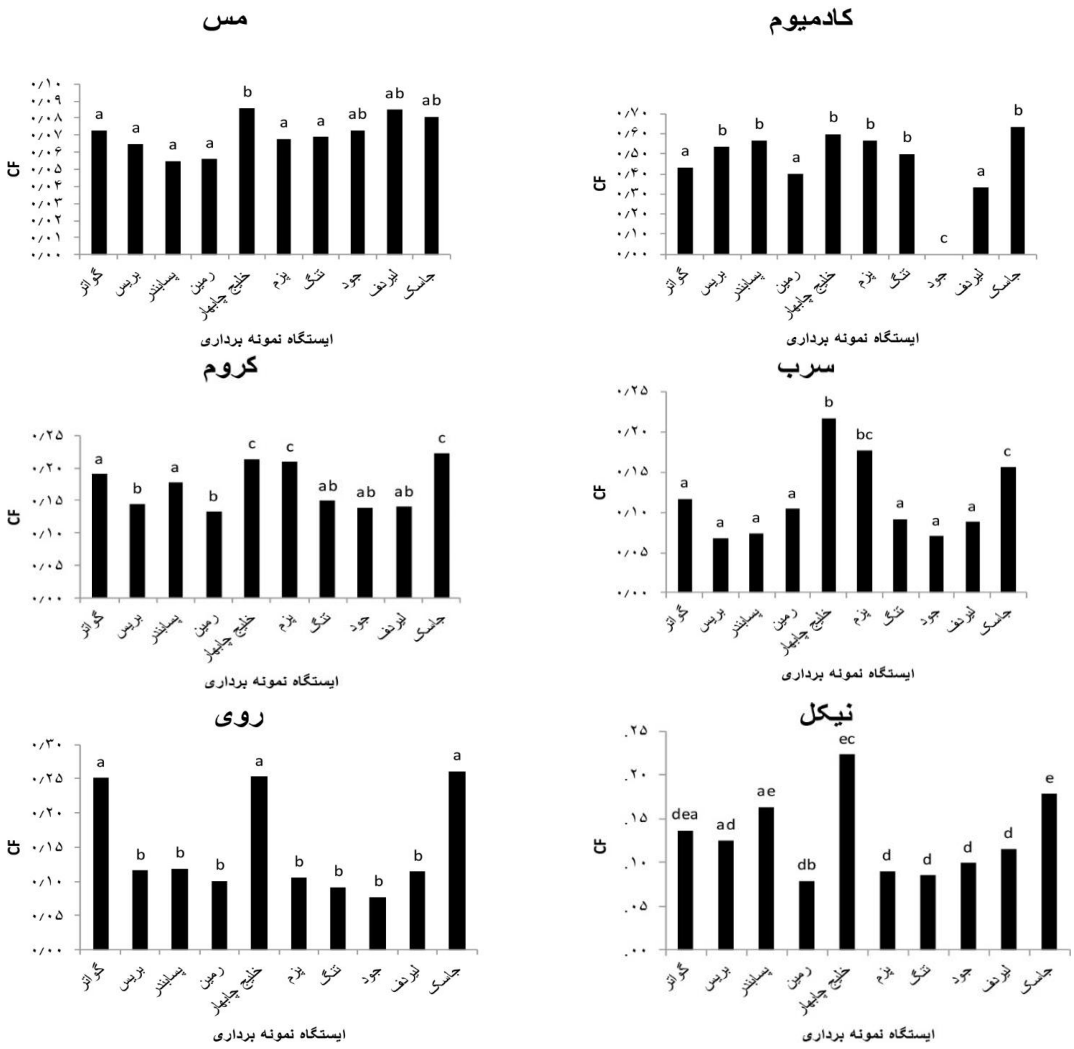
جدول ۲- ضریب همبستگی پیرسون بین فلزهای سنگین (Cd,Cu,Zn,Pb,Ni, Cr)در نمونه‌های آب و جلبک قهوه‌ای *P.indica*

Table 2. Pearson correlation coefficient between heavy metals (Cd, Cu, Zn, Pb, Ni, Cr) in the water and brown algae (*P.indica*)

		Cd	Cu	Zn	Ni	Cr	Pb
Cd	آب (Water)	1	0.244	0.734	0.479	0.655	0.529
	جلبک (Algae)	1	0.100	0.728	0.556	0.761	0.574
Cu	آب (Water)		1	0.591	0.469	0.519	0.509
	جلبک (Algae)		1	0.800	0.489	0.469	0.509
Zn	آب (Water)			1	0.793	0.761	0.648
	جلبک (Algae)			1	0.768	0.734	0.663
Ni	آب (Water)				1	0.670	0.663
	جلبک (Algae)				1	0.678	0.583
Cr	آب (Water)					1	0.824
	جلبک (Algae)					1	.0787
Pb	آب (Water)						1
	جلبک (Algae)						1

خط تیره زیر اعداد بیانگر وجود ارتباط معنی‌دار بین فلزات است(p< ۰/۱)

The dashed line below the numbers indicates a significant relationship between the metals (p < 0. 01)



شکل ۲- عامل آلودگی (CF) فلزهای سنگین (Cd,Cu,Zn,Pb,Ni, Cr) در نمونه‌های آب

Fig. 2- Contamination factor (CF) of heavy metals (Cd, Cu, Zn, Pb, Ni, Cr) in water samples

جدول۳- مقایسه مجموع غلظت فلزهای سنگین در جلبک در برخی اکوسیستم‌های دریایی با تحقیق حاضر

Table 3. Comparison of the total concentration of heavy metals in different algae between the present study and other marine ecosystems

اکوسیستم Ecosystem	گونه speceis	سرب (µg/L) Pb	کروم (µg/L) Cr	نیکل (µg/L) Ni	روی (µg/L) Zn	مس (µg/L) Cu	کادمیوم (µg/L) Cd	منبع References
سواحل شمالی دریای مکران Makoran north coast		2.04	12.15	4.41	31.15	4.21	0.079	مطالعه حاضر This study
Kutch Gulf, India خلیج کوتچ، هندوستان	*Padina*	1.8-0.28	2.3-2	3.8-0.6	29-282	3.7-3.3	8.2-6.4	Chakraborty *et al.* (2014)
Rabta Bay, Algeria خلیج ربتا، الجزایر	*Dictyota*	1.48-0.94	0.91-0.89	nd	5.23-4.93	3.13-2.84	0.098-0.133	Laib and Leghouchi (2012)
Black Sea, Bulgaria سواحل دریای سیاه در بلغارستان	*Cystoseira*	1.47-0.56	nd	nd	nd	Nd	0.20-0.13	Manev *et al*. (2013)
Romanian Black Sea سواحل دریای سیاه در رومانی	*Enteromorpha Intestinalis*	0.10	1.45	6.30	73.32	0.28	0	Trifan *et al.*, 2015
	Cladophora vagabunda	1.42	1.01	3.26	119.02	0.001	0.05	
	Cystoseira barbata	1.22	0.003	0.41	33.03	0.001	0	
	Ceramium rubrum	1.81	1.77	5.39	104.66	13.85	0.05	
	Phyllophora pseudoceranoides	1.83	0.66	5.49	61.28	47.5	0	

جدول ۴- میانگین غلظت فلزهای سنگین در نمونه‌های آب ساحل‌های شمالی دریای مکران در مقایسه با استانداردهای جهانی

Table 4 . The average concentration of heavy metals in water samples from the northern shores of the Makoran Sea compared with global standard

سرب (µg/L) Pb	کروم (µg/L) Cr	نیکل (µg/L) Ni	روی (µg/L) Zn	مس (µg/L) Cu	کادمیوم (µg/L) Cd		
2.32	15.50	8.83	14.18	2.21	0.13	مطالعه حاضر This study	
0.050 TCVN, (1995)	0.050 (Malaysia Interim Marine Water Quality Standard, 2009)	-	0.025 (Garrido et al., 1999)	0.030 Environment (Water Quality Criteria) Regulation For Aquatic Life Protection, 2002	0.01 (Marine Water Quality Criteria for the Asean Region, 2008)	مقادیر زمینه (طبیعی در آب) Background values in sea water	
-	0.05 (USPHS, 1997)	-	0.70–0.30 UNEP, (1993)	0.40–0.35 (Law et al, 1992)	0.17–0.01 (Bryan and Langston, 1992; Sadiq, 1992)	آب‌های ساحلی coastal waters	مقادیر زمینه (طبیعی در آب) Background values in sea water
0.07–0.02 (Law *et al*., 1992)	-	-	<1 (Bryan and Langston, 1992; UNEP, 1993)	0.90–0.14 Law et al, (1992)	0.12–0.02 (Bryan and Langston, 1992; Sadiq, 1992)	آب‌های آزاد Open sea	
50	100	20	3000	50	10		Maximum Limit WHO/USEPA (µg/l)
≤10	50	≤50	≤20	≤5	≤1		The Primary Standard of Seawater Quality Standard of China(µg/L)

نتیجه‌گیری

در نمونه‌های جلبک قهوه‌ای *P.indica* فلز روی دارای بیشترین غلظت و فلزهای کروم، نیکل، مس، سرب، کادمیوم به ترتیب در رتبه‌های بعدی قرار داشتند Khristoforova and Kozhenkova (2002) در دریای سیاه، Jordanova *et al*. (1999) و Strezov and Nonova (2003) و Abuagla *et al*. (2017) در ساحل‌های دریای سرخ نتایج همسانی را در بررسی غلظت فلزهای سنگین در نمونه‌های جلبک قهوه‌ای *P.indica* گزارش کردند،که این نتایج بیانگر تمایل بالای این‌گونه جلبک‌ها در تجمع زیستی فلزهای سنگین می‌باشد. همچنین تجمع زیستی بالاتر فلزهای دو ظرفیتی در جلبک قهوه‌ای می‌تواند ناشی از بالاتر بودن میزان ترکیب‌های پلی ساکارید و پلی فنل در این جلبک‌ها باشد (Chakraborty *et al*., 2014; 2004). Hashim and Chuیون‌های فلزهای سمی از طریق شبیه‌سازی مکانیسم مولکولی با استفاده از حامل‌های یونی (نظیر کانال Ca^{++}) و یا از طریق آمینواسید انتقال‌دهنده نظیر سیستئین از غشاء جلبک‌ها عبور می‌کنند. از سوی دیگر گروه‌های کربوکسیل، سولفات، هیدروکسیل، گروه‌های آمینو و پلی ساکاریدها در دیواره سلولی نقش مهمی را به‌عنوان سایت‌های پذیرنده برای کاتیون‌های فلزی ایفا می‌کنند. نتایج، نشان‌دهنده غلظت بالای فلز کروم و نیکل در نمونه‌های آب در ایستگاه‌های مختلف است. میزان بالای این عنصرها می‌تواند ناشی از فرسایش شدید سازنده‌های افیولیتی توسط رودخانه‌های منطقه و انتقال این عنصرها به ساحل‌ها باشد (Hamzeh *et al*., 2012). بررسی‌های صورت گرفته در بخش‌های کم‌عمق دریای مکران نیز به روشنی نشان می‌دهد که درصد زیادی از رسوب‌های تخریبی در این بخش از دریا توسط حوضه‌های آبریز از منطقه قاره‌ای مکران که ازلحاظ تک تونیکی بسیار فعال است، به دریا وارد شده‌اند (Prins *et al*., 2000) میزان این رسوب‌ها به عامل‌هایی مانند تغییرپذیری‌های سطح آب دریا، آب‌هوا و تکتونیک منطقه بستگی دارد (Prins *et al*., 2000). غلظت بالای عناصر ضروری در جلبک‌ها می تواند در ارتباط با اهمیت این عنصرها در متابولیسم آنها باشد. نتایج این بررسی بیانگر غلظت بالای فلزهای مس و روی در جلبک قهوه‌ای می‌باشد. فلز مس به‌عنوان عنصر ضروری برای آنزیم‌هایی نظیر آمینواکسیداز، سیتوکروم C اکسیداز بشمار می‌رود و از سوی دیگر در زنجیره انتقال الکترون در فتوسنتز نقش ایفا می‌کند (*et al*., Duan 2014). فلز روی نیز به‌عنوان کو فاکتور در شمار زیادی از آنزیم‌ها و پروتئین‌های کاهشی نظیر DNA و RNA پلی مراز، کربنیک آنهیدراز یا آلکالین فسفاتاز نقش دارد. سرب و کادمیوم در جلبک *P.indica* کمترین میزان را در بین فلزهای سنگین مورد بررسی دارا بودند. Lozano *et al*. (2003) گزارش کردند که یافتن غلظت‌های بالای ۱۰ میکروگرم بر گرم وزن خشک از سرب در نمونه‌های جلبک، بیانگر منطقه‌ها و ساحل‌های آلوده می‌باشد، به نحوی‌که تجمع زیستی بالای فلزها در جلبک‌های دریایی منجر به تغییر در عملکرد غشاء سلول،کاهش فتوسنتز و رشد، تولید رادیکال‌های آزاد اکسیژن و بروز استرس‌های اکسیداتیو و سمی بودن و درنهایت مرگ آن‌ها می‌شود. سنجش سرب در آب و جلبک در این تحقیق نشان می‌دهد که میزان این عنصرها از میزان مربوط به ساحل‌های آلوده ($۱۰\mu g\ g^{-1}\ dw$) کمتراست. در جدول ۳ مقایسه مجموع غلظت ترکیب‌های فلزهای سنگین مربوط به نمونه‌های جلبک در دیگر اکوسیستم‌های دریایی جهان با تحقیق حاضر نشان داده‌شده است. نتایج این بررسی بیانگر تأثیرگذاری پایین فلزهای سنگین بر جلبک‌ها می‌باشد. همچنین بررسی نتایج مربوط به عامل آلودگی (CF) نشان می‌دهد که مقدار این عامل برای تمامی فلزهای مورد بررسی در ایستگاه‌های مختلف

نمونه‌برداری در ساحل‌های شمالی دریای مکران کمتر از یک می‌باشد. میزان CF کمتر از یک، بیانگر آلودگی کم، میزان بین یک تا سه بیانگر میزان آلودگی متوسط و میزان بین سه تا شش نشان‌دهنده آلودگی قابل‌توجه و میزان بالاتر از شش نشان‌دهنده آلودگی بسیار زیاد به فلزهای سنگین است (Hakanson, 1980). طبق نتایج اختلاف‌های معنی‌داری میزان فلزهای سنگین بین نمونه‌های آب و جلبک در ایستگاه‌های مختلف نمونه‌برداری وجود دارد. وجود تفاوت معنی‌دار در غلظت فلزهای سنگین بین ایستگاه‌های مختلف به دلیل وجود منبع‌های آلودگی ناشی از تعمیر، تعویض روغن و نقاشی، لنج ها و قایق‌های تجاری و صیادی و همچنین ریختن زباله و فاضلاب انسانی در محیط ساحلی می‌باشد. همان‌طور که بیان شد فلزهای سنگین با منشا طبیعی وارد ساحل‌های دریای مکران می‌شوند، بااین‌حال تمرکز منبع‌های آلاینده‌ی بیان شده در برخی ایستگاه‌ها سبب افزایش غلظت فلزهای سنگین در این ایستگاه‌ها شده است. به‌عنوان نمونه تجمع فعالیت‌های تجاری و صید و صیادی در ایستگاه خلیج چابهار و جاسک سبب ورود میزان زیاد فلزهای سنگین شده و از سوی دیگر، میزان جذب فلزهای سنگین توسط گونه‌های مختلف جلبک به عامل‌های زیستی (ژنوتیپ گونه، موفولوژی تالاس، استراتژی رشد گونه) و نیز عامل‌های محیطی (غلظت و میزان حضور فلزها، اندرکنش بین عنصرهای شیمیایی، درجه حرارت، فصل، شوری، pH، شدت نور، زمین‌شناسی منطقه) بستگی دارد (Morrison *et al*.. 2008).

نتایج ضریب همبستگی، بیانگر ارتباط بالای فلز-های سنگین در نمونه‌های آب است. بررسی ارتباط و همبستگی بین فلزهای سنگین نقش مهمی در ارزیابی گونه‌های شیمیایی آن‌ها، منبع و جابجایی این فلزها در محدوده مورد تحقیق دارد. ارتباط بالای بین فلزهای سنگین نظیر آنچه در این بررسی یافت شد نشان‌دهنده وجود منبع مشترک و نیز وجود روندهای همسان در پروسه جابجایی و انتقال آن‌ها است (Zhang *et al*., 2015). یکی دیگر از دلیل‌های همبستگی بالای میان فلزها، یکنواختی ترکیب ژئوشیمیایی واحدهای زمین‌شناسی ساحلی منطقه است. میانگین مجموع غلظت کروم (Cr) در نمونه‌های آب دارای بیشترین میزان و فلز-های روی، نیکل،مس، سرب، کادمیوم در رده‌های بعدی قرار دارند.

در جدول ۴ غلظت فلزهای در آب‌های ساحلی تحقیق حاضر با میزان زمینه این فلزها در آب‌های ساحلی، آب‌های آزاد اقیانوس و برخی استانداردهای بین‌المللی مقایسه شده است. همان‌طور که داده‌های جدول نشان می‌دهد غلظت همه فلزهای مورد بررسی از میزان این فلزها در آب‌های آزاد و ساحلی بیشتر است. کروم و نیکل دارای غلظت بسیار بیشتری از میزان طبیعی این فلزها در آب دریا هستند که این امر به دلیل ویژگی‌های زمین‌شناسی ناحیه‌ای منطقه مورد بررسی می‌باشد (Hamzeh *et al*., 2012). ساحل‌های شمالی دریای مکران در منطقه مکران قرار گرفته که پی سنگ افیولیتی وابسته به پوسته اقیانوسی دارد. با توجه به غنی بودن این‌گونه از سنگ‌ها از فلزهایی نظیر کروم و نیکل، احتمالاً دلیل اصلی غلظت به نسبت زیاد این فلزها در منطقه مورد بررسی، با منشا طبیعی در رابطه است (Hamzeh *et al*., 2012).

بنابر جدول ۴، بررسی غلظت فلزهای سنگین در نمونه‌های آب سواحل شمالی دریای مکران، نشان می‌دهد که فلزهای مورد بررسی دارای غلظت پایین‌تری نسبت به استانداردهای جهانی هستند. این داده‌ها می‌تواند ما را در مدیریت بهینه و صحیح محیط زیست منطقه و بیان راهکارهای مناسب برای پاک‌سازی این محیط یاری کند. نتایج این بررسی بیانگر تمایل بالا جلبک قهوه‌ای *P.indica* در جذب فلزهای سنگین است که این روند تائید و تأکید کننده استفاده ازاین‌گونه به‌عنوان شاخص زیستی آلودگی فلزهای سنگین در

اکوسیستم‌های ساحلی است. نتیجه تحقیق حاضر می‌تواند مبنایی برای پایش غلظت این عنصرها در آینده باشد. پیشنهاد می‌شود که اندازه‌گیری غلظت این عنصر-ها در منطقه به‌طور مستمر انجام شود زیرا ممکن است با فعالیت صنعت‌های مختلف، میزان آلودگی افزایش یابد و به افزایش بحران‌های محیط زیستی برای اکوسیستم‌های آبی منطقه منجر شود.

سپاسگزاری

نهایت تشکر و قدردانی خود را از مسئولان محترم اداره حفاظت محیط زیست شهرستان چابهار و جاسک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد چابهار و آقایان مهندس متین، اربابی، سلطان‌پور ، برموده، به دلیل همکاری صمیمانه در خلال پروژه ابراز می‌دارم.

منابع

Abuagla, Y.A.A., Abubakr, M.I., Ammar, M.E. and Eltayeb, M.A.H., 2017. Brown algae (Phaeophyta) for monitoring heavy metals at the Sudanese Red Sea coast. Applied Water Science. DOI 10.1007/s13201-017-0529-1.

APHA., 2005. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21st ed. Washington DC: American Public Health Association.

Bryan, G. and Langston, W., 1992. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: A review. Environmental Pollution. 76(2), 89-131.

Benkdad, A., Laissaoui, A., Tornero, M.V., Benmansour. M., Chakir, E., Garrido, I.M. and Moreno, J.B., 2011. Trace metals and radionuclides in macroalgae from Moroccan coastal waters. Environmental Monitoring and Assessment. 182, 317–324.

Chakraborty, S., Bhattacharya, T., Singh, G. and Maity, J.P., 2014. Benthic macroalgae as biological indicators of heavy metal pollution in the marine environments: a biomonitoring approach for pollution assessment. Ecotoxicology and Environmental Safety. 100, 61–68.

Davis, T.A., Volesky, B. and Mucci, A., 2003. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. Water Research. 37, 4311–4330.

Duan, D., Ran, Y., Cheng, H., Chen, J. and Wan, G., 2014. Contamination trends of trace metals and coupling with algal productivity in sediment cores in Pearl River Delta, South China. Chemosphere. 103, 35–43.

Environment Water Quality Criteria. 2002. Regulation For Aquatic Life Protection, Independent State Of Papua New Guinea, No. 28.

Gao, Y., de Brauwere, A., Elskens, M., Croes, K., Baeyens, W. and Leermakers, M., 2013. Evolution of trace metal and organic pollutant concentrations in the Scheldt River basin and the Belgian coastal zone over the last three decades. Journal of Marine Systemetic. 128, 52–61.

GarridoPérez, M.C., SalesMárquez, D., NebotSanz, E. and López-Aguayo, F., 1999. .Evaluating seawater quality objectives: Application to the Andalusian littoral, Bulletin of Institute universal Oceanography. 15, 1-4.

Ghamarzadeh, H., 2006, Investigating the amount of heavy metals in macro-algae of Bushehr coastline, ending with Ni, Cd, Pb, Cu, Master thesis, Marine Science University,North branch (In persian).

Hamzeh, M.A., Boomeri, M., Rezaei, H. and Baskaleh, G.R., 2012. Environmental geochemistry of heavy metals in coastal sediments of the Guatr Bay, closure of the southeastern of Iran. Journal of Oceanography. 2(8), 11-20. (In Persian).

Hakanson, L., 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. Water Research. 14, 975–1001.

He, Z.P., Song, J.M., Zhang, N.X., Xu, Y.Y., Zhang, G.X. and Zhang, P., 2008. Variation characteristics and controlling factors of heavy metals in the South Yellow Sea surface seawaters. Environmental Science. 29, 1153-62 (In Chinese).

Jordanova, A.V., Strezov, A.S., Ayranov, M.I. and Stoilova, T.T., 1999. Heavy metal assessment in algae, sediments and water from the Bulgarian Black Sea coast. Water Science and Technology. 39(8), 207–212.

Khristoforova, N.K. and Kozhenkova, S.I., 2002. The use of the brown algae Sargassum spp. in heavy metal monitoring of the marine environment near Vladivostok, Russia. Ocean Polar Research. 24, 325–329.

Laib, E. and Leghouchi, E., 2012. Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn concentrations in Ulva lactuca, Codium fragile, Jania rubens, and Dictyota dichotoma from Rabta Bay, Jijel (Algeria). Environmental Monitoring and Assessment. 184, 1711–1718.

Law, R., Waldock, M., Allchin, C., Laslett, R. and Bailey, K., 1994. Contaminants in seawater around England and Wales: Results from monitoring surveys, 1990–1992. Marine Pollution Bulletin. 28(11), 668-75.

Li, J., Zheng, L., Wang, Z., Chen, F. and Wang, X., 2013. Distribution of heavy metals in the mid-south part of South China Sea water. Environmental Monitoring China. 29, 65–71. (In Chinese).

Lozano, G., Hardisson, A., Gutierez, A.J. and Lafuente, M.A., 2003. Lead and Cadmium levels in coastal benthic algae (Sea weeds) of tenerife, Canary Island. Environment International. 28, 627-631.

Manev, Z., Iliev, A. and Vachkova, V., 2013. Chemical characterization of brown seaweed Cystoseira barbata. Bulgarian Journal of Agricultural Science. 19(1), 12–15.

Mao, T.Y., Dai, M.X., Peng, S.T. and Li, G.L., 2009. Temporal-spatial variation trend analysis of heavy metals (Cu, Zn, Pb, Cd, Hg) in Bohai Bay in 10 years. Journal of Tianjin University. 42, 817-25 (In Chinese).

Marine Water Quality Criteria for the Asean Region for Aquatic Life Protection, www.aseansec.org, accessed 2008.

Morrison, L., Baumann, H.A. and Stengel, D.B. 2008., An assessment of metal contamination along the Irish coast using the seaweed Ascophyllum nodosum (Fucales, Phaeophyceae). Environmental Pollution. 152, 293–303.

Mortuza, M.G. and Al-Misned, F.A., 2017. Environmental Contamination and Assessment of Heavy Metals in Water, Sediments and Shrimp of Red Sea Coast of Jizan, Saudi Arabia. Journal of Aquatic Pollution Toxicology. 1, 1.

Prins, M.A., Postma, G. and Weltje, G.J. 2000. Controls on terrigenous sediment supply to the Arabian Sea during the Late Quaternary: the Makran continental slope. Marine Geology. 169(3-4), 351-371.

Rajfur, M., Klos, A. and Waclawek, M., 2010. Sorption properties of algae Spirogyra sp. and their

use for determination of heavy metal ions concentrations in surface water. Bioelectrochemistry. 80, 81–86.

Rossi, N. and Jamet, J., 2008. In situ heavy metals (copper, lead and cadmium) in different plankton ompartments and suspended particulate matter in two coupled Mediterranean coastal ecosystems (Toulon Bay, France). Marine Pollution Bulletin. 56, 1862-70.

Sadiq, M., 1992.Toxic Metal Chemistry in Marine Environments. New York: Marcel Dekker.

Shakiba, A., Jahani, D. and Lak, R., 2007. Sedimentology and sedimentary geochemistry of the Oman Sea continental shelf in the Ghent area (west Jask), the twenty-sixth Earth science conference (In persian).

Strezov, A. and Nonova, T., 2003. Monitoring of Fe, Mn, Cu, Pb and Cd levels in two brown macroalgae from the Bulgarian Black Sea coast. International Journal Environmental Anal Chemistry. 83, 1045–1054.

Trifan, A., Breaban, L.G., Sava, D., Bucur, L., Toma, C.C. and Mirona, A., 2015. Heavy metal content in macroalgae from Roumanian Black sea. Review Roumanian Chimestry. 60(9), 915-920.

UNEP., 1993. Preliminary assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by zinc, copper and their compounds and proposed measures. Athens: United Nation Environmental Programme.

Wang, J., Liu, R.H., Yu, P., Tang, A.K., Xu, L.O. and Wang, J.Y., 2012. Study on the pollution characteristics of heavy metals in seawater of Jinzhou Bay. Proceed Environmental Science. 13, 1507–1516.

TCVN 5943., 1995. Water Quality, Coastal Water Standards. Vietnam.

Wu, Y.R. and Zeng, J.Y., 1983. Heavy metal pollution and the background value on the estuaries, bays and coastal waters. Marine Environmental Science .12, 60-70 (In Chinese).

Zhang, L., Shi, Z., Zhang, J.P., Jiang, Z., Wang, F. and Huang, X., 2015. Spatial and seasonal characteristics of dissolved heavy metals in the east and west Guangdong coastal waters, South China. Marine Pollution Bulletin. 95, 419–426.

Zhou, J., Yang, D., Peng, Z., Song, S., Zhou, W., He, J., Liu, Y. and Liu, G., 2007. The concentrations of dissolved heavy metals in Xisha waters and their influential factors. Journal of Universal Science and Technology China. 37, 1037–1042. (In Chinese).

Environmental Sciences Vol.16 / No.3 / Autumn 2018

153-166

Heavy metals (Cd, Cu, Zn, Pb, Ni, Cr) assessment in water and brown algae (Polycladia indica) along the northern coast of Makoran Sea

Mahmood Sinaei[1*], Mehran Loghmani[2] and Mehdi Bolouki [3]

[1] Department of Fisheries, Chabahar Branch, Islamic Azad University, Chabahar, Iran

[2] Faculty of Marine Sciences, Chabahar Maritime University, Chabahar, Iran

[3] Marine Ecology Affice, Department of Environment, Tehran, Iran

Received: 2018.04.13 **Accepted:** 2018.08.07

Sinaei, M., Loghmani, M. and Bolouki, M., 2018. Heavy metals (Cd, Cu, Zn, Pb, Ni, Cr) assessment in water and brown algae (Polycladia indica) along the northern coast of Makoran Sea. Environmental Sciences. 16 (3), 151-164.

Introduction: Aquatic ecosystems, particularly marine and coastal areas, are exposed to various environmental pollutions (e.g., organic and heavy metals pollution), which are caused by natural phenomena as well as human activities in aquatic environments. The aim of this study was to evaluate the concentration of heavy metals in water and brown algae *Polycladia indica* as a bioindicator along the northern coast of the Makoran Sea and compare their concentrations with global standards and previous studies.

Material and methods: For this purpose, concentrations of heavy metals (i.e., cadmium (Cd), copper (Cu), zink (Zn), lead (Pb), nickel (Ni), chromium (Cr)) were assessed in *P. indica* and water samples in ten stations along the northern shores of Makoran Sea in the autumn of 2017. Samples were transferred to the laboratory and heavy metals were measured by atomic absorption spectroscopy (AAS).

Results and discussion: In brown algae samples, Zn had the highest concentration within the whole area followed by Cr, Ni, Cu, Pb, and Cd, respectively. For water samples, the concentration of Cr was the highest followed by Zi, Ni, Cu, Pb, and Cd. One way-ANOVA test showed significant differences in the concentration of metals between sampling stations ($p<0.05$). The concentration of heavy metals in water samples was lower than the global standards. Strong correlations were found between the examined heavy metals, indicating the lack of diversification of pollution sources in the northern coasts of the Makoran Sea and the uniformity of the geochemical composition of the coastal geology units of the sampling regions.

Conclusion: The results of this study indicate the high affinity of *P. indica* towards the absorption of heavy metals, and therefore, this species can be considered as a bioindicator of heavy metals contamination in the northern shores of the Makoran Sea.

Keywords: Heavy metal, Brown algae, *Polycladia indica*, Makoran Sea.

[*] Corresponding Author. *E-mail Address*: oceanography.sina@gmail.com